

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-347290  
(P2003-347290A)

(43)公開日 平成15年12月5日 (2003.12.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/312  
C 08 G 77/60  
H 01 L 21/768

識別記号

F I  
H 01 L 21/312  
C 08 G 77/60  
H 01 L 21/90

テマコード(参考)  
C 4 J 0 3 5  
5 F 0 3 3  
S 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-151089(P2002-151089)

(22)出願日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(71)出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72)発明者 中村節子  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
(72)発明者 倉沢辰博  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内  
(74)代理人 100081994  
弁理士 鈴木俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属拡散バリア膜およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 低誘電率と金属拡散バリア性を併せもち、配線抵抗を低減できるとともに、成膜性に優れた金属拡散バリア膜および該膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 繰り返し単位中に、式(1) :  $-Si(R_1 R_2) - R_3 -$  で表される繰り返し単位を含む含ケイ素樹脂あるいはその硬化物を含有する金属拡散バリア膜(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、 $R_3$ は、 $-C\equiv C-$ 、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した置換基を有してもよい $-CH_2-$ 、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよい二価の芳香族基)。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】繰り返し単位中に、一般式(1)で表される繰り返し単位を含む含ケイ素樹脂あるいはその硬化物を含有していることを特徴とする金属拡散バリア膜。

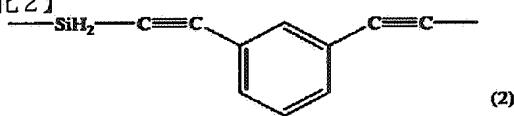
## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、互いに独立に、水素原子、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、R<sub>3</sub>は、—C≡C—、少なくとも1つの—C≡C—と連結した置換基を有してもよい—CH<sub>2</sub>—、少なくとも1つの—C≡C—と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの—C≡C—と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの—C≡C—と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも1つの—C≡C—と連結した置換基を有してもよい二価の芳香族基。)

【請求項2】一般式(1)で表される繰り返し単位が、下記式(2)で表されるフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン単位であることを特徴とする請求項1に記載の金属拡散バリア膜。

## 【化2】



【請求項3】銅拡散バリア膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の金属拡散バリア膜。

【請求項4】繰り返し単位中に前記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素樹脂を含有する液状組成物を基板に塗布し、熱処理することを特徴とする金属拡散バリア膜の形成方法。

【請求項5】前記一般式(1)で表される繰り返し単位が、前記一般式(2)で表されるフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン単位であることを特徴とする請求項4に記載の金属拡散バリア膜の形成方法。

【請求項6】熱処理を、不活性ガス雰囲気または減圧下で、20°C以上600°C以下の温度で行うことを特徴とする請求項4または5に記載の金属拡散バリア膜の形成方法。

【請求項7】金属拡散バリア膜が銅拡散バリア膜であることを特徴とする請求項5または6に記載の形成方法。

【請求項8】請求項1～3のいずれかに記載の金属拡散

バリア膜を形成してなる半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、金属配線等の金属の拡散を防止するために用いられる金属拡散バリア膜および該金属拡散バリア膜の形成方法、それを用いた半導体装置に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】従来、半導体装置の配線、コンタクト等にはアルミニウムを主体とする材料が、層間絶縁膜には酸化ケイ素を主体とする材料が用いられてきた。しかしながら、半導体装置の高集積化のために、半導体装置をさらに微細化してゆくと、RC遅延により半導体装置の高速化が限界に達してしまう。このため、配線の抵抗を低減する目的で配線材料をアルミニウムから抵抗の小さな銅に変更したり、配線容量を低減する目的で層間絶縁膜を酸化ケイ素(比誘電率4)から比誘電率が4よりも小さな、いわゆる低誘電率材料に変更したりすることが検討されている。低誘電率材料には、例えば、メチルシリセスキオキサン(methylsilsesquioxane、MSQ)などが知られている。

【0003】銅配線はアルミニウム配線よりも低抵抗であるが、熱負荷がかかると絶縁膜中にCu原子やイオンが拡散しやすいという問題がある。銅の拡散が起きると、配線間でショートしたり、半導体装置が性能劣化を起こしたりする。このため、例えばデュアルダマシン法で銅配線を形成する場合、銅配線と低誘電率層間絶縁膜の間に銅の拡散を防止する金属拡散バリア膜を介在させることができていた。

【0004】金属拡散バリア膜には、導電性の金属拡散バリア膜(Ta、TaN、TiN、WNなど)と絶縁性の金属拡散バリア膜(窒化ケイ素、炭化ケイ素など)の2種類がある。デュアルダマシン法で銅配線を形成する場合は、銅配線埋め込み部分の側面や底面に導電性の金属拡散バリア膜が、銅配線を埋め込み化学的機械的研磨(CMP)で平坦化した後の銅配線上面に絶縁性の金属拡散バリア膜が一般に用いられた。

【0005】ところで、導電性の金属拡散バリア膜はその抵抗が銅の抵抗よりも大きい。したがって、金属拡散バリア膜を用いた配線構造では、銅だけで配線を形成した場合に比べて配線抵抗が大きくなってしまい、銅配線を採用しても半導体装置の高速化の効果が小さいという問題がある。導電性の金属拡散バリア膜の膜厚を薄膜化すれば抵抗増加の影響を小さくできるが、金属拡散バリア膜の銅拡散バリア性を維持するには一定以上の膜厚が必要であり、薄膜化には限界があった。

【0006】また、従来より使用されていた絶縁性の金属拡散バリア膜の比誘電率は、窒化ケイ素が7、炭化ケイ素が4～4.5程度のため、低誘電率層間絶縁膜を用いても、実効誘電率は上昇することがあった。この課題

を解決するため、低誘電率材料でありながら銅の拡散を防止できる金属拡散バリア膜が検討されている。

【0007】例えば、平成13年第62回応用物理学会学術講演会講演予稿集p.649（講演No.13a-X-8）には、プラズマ重合（PE-MVP；Plasma Enhanced Monomer-Vapor Polymerization）法により形成されたDVS-BCB（di vinyl siloxane bisbenzocyclobutene）が、低誘電率と金属拡散バリア性を併せもつ膜であり、およびこのDVS-BCBを層間絶縁膜に用いる場合には導電性の金属拡散バリア膜が必要なくなるため、導電性バリア膜を用いた場合に比べて配線抵抗を低減できることが報告されている。しかしながら、DVS-BCB膜はプラズマ重合法で形成されるため、成膜速度が遅く、装置コストが高いという問題があった。

#### 【0008】

【発明の目的】本発明は、低誘電率と金属拡散バリア性を併せもつ膜であり、配線抵抗を低減できるとともに、成膜性に優れた金属拡散バリア膜および該膜の形成方法を提供することを目的としている。

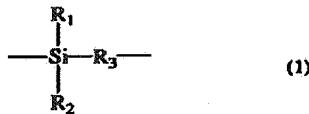
#### 【0009】

【発明の概要】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を有する含ケイ素樹脂あるいはその硬化物を含有してなる低誘電率膜が金属拡散バリア性を有すること、低コストかつ短時間の膜形成が可能であることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明に係る金属拡散バリア膜は繰り返し単位中に、一般式（1）で表される繰り返し単位を含む含ケイ素樹脂あるいはその硬化物を含有していることを特徴としている。

#### 【0011】

##### 【化3】



【0012】（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、互いに独立に、水素原子、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、R<sub>3</sub>は、-C≡C-、少なくとも1つの-C≡C-と連結した置換基を有してもよい-CH<sub>2</sub>-、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも1つの-C≡C-と連結した置換基を有してもよい二価の芳香族基を示す。）

3

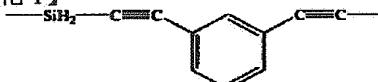
特開2003-347290

4

前記一般式（1）で表される繰り返し単位としては、下記式（2）で表されるフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン単位が好適である。

#### 【0013】

##### 【化4】



(2)

10

【0014】このような金属拡散バリア膜は銅拡散バリア膜として好適である。また、本発明に係る金属拡散バリア膜の形成方法は、繰り返し単位中に前記一般式

（1）で表される繰り返し単位を有する含ケイ素樹脂を含有する液状組成物を基板に塗布し、熱処理することを特徴としている。前記一般式（1）で表される繰り返し単位が、前記一般式（2）で表されるフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレンであることを特徴としている。

【0015】熱処理を、不活性ガス雰囲気または減圧下で、20°C以上600°C以下の温度で行うことが好ましい。

本発明に係る半導体装置は、前記金属拡散バリア膜が形成されてなる。

#### 【0016】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る金属拡散バリア膜およびその製造方法、半導体装置について説明する。

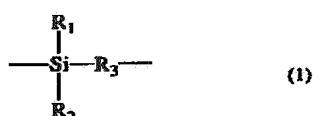
【金属拡散バリア膜およびその製造方法】本発明に係る金属拡散バリア膜は繰り返し単位中に、下記一般式

（1）で表される繰り返し単位を含む含ケイ素樹脂ある

いはその硬化物を含有していることを特徴としている。

#### 【0017】

##### 【化5】



40

【0018】式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>としては、互いに独立に、水素原子、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、R<sub>3</sub>は、-C≡C-、少なくとも1つの-C≡C-と連結した置換基を有してもよい-CH<sub>2</sub>-、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも1つの-C≡C-と連結した置換基を有してもよい二価の芳香族基を示す。）

50

【0018】式中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>としては、互いに独立に、水素原子、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、具体的に炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デカニル基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基、アミノメチル基、ヒドロキシメチル基、シリルメチル基、2-メトキシエチル基等が挙げられ、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルケニル基としてはビニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、5-ヘキセニ

ル基、1,3-ブタジエニル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル基等が挙げられ、炭素数1から30の置換基を有してもよいアルキニル基としてはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられ、または置換基を有してもよい芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基、ピラジニル基、4-メチルフェニル基、4-ビニルフェニル基、4-エチニルフェニル基、4-アミノフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-シリルフェニル基等が挙げられる。

【0019】R<sub>3</sub>としては、-C≡C-、少なくとも1つの-C≡C-と連結した置換基を有してもよい-CH<sub>2</sub>-、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも1つの-C≡C-と連結した置換基を有してもよい二価の芳香族基が挙げられる。少なくとも1つの-C≡C-と連結した置換基を有してもよい-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-としてはメチレン基、フルオロメチレン基等に-C≡C-が1または2個結合した基が挙げられ、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、テトラフルオロエチレン基等に-C≡C-が1または2個結合した基が挙げられ、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルケニレン基としてはビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基等に-C≡C-が1または2個結合した基が挙げられ、少なくとも1つの-C≡C-と連結した炭素数2から30の置換基を有してもよいアルキニレン基としてはエチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等に-C≡C-が1または2個結合した基が挙げられ、少なくとも1つの-C≡C-と連結した置換基を有してもよい二価の芳香族基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセネディル基、ピリジネディル基、チオフェネディリル基、フルオロフェニレン基、クロロフェニレン基、メチルフェニレン基、シリルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、アミノフェニレン基、フェニレンメチレンフェニレン基、フェニレンオキシフェニレン基、フェニレンプロピリデンフェニレン基、フェニレン(ヘキサフルオロプロピリデン)フェニレン基等に-C≡C-が1または2個結合した基が挙げられる。一般式(1)で表される繰り返し単位として具体的には、シリレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニ

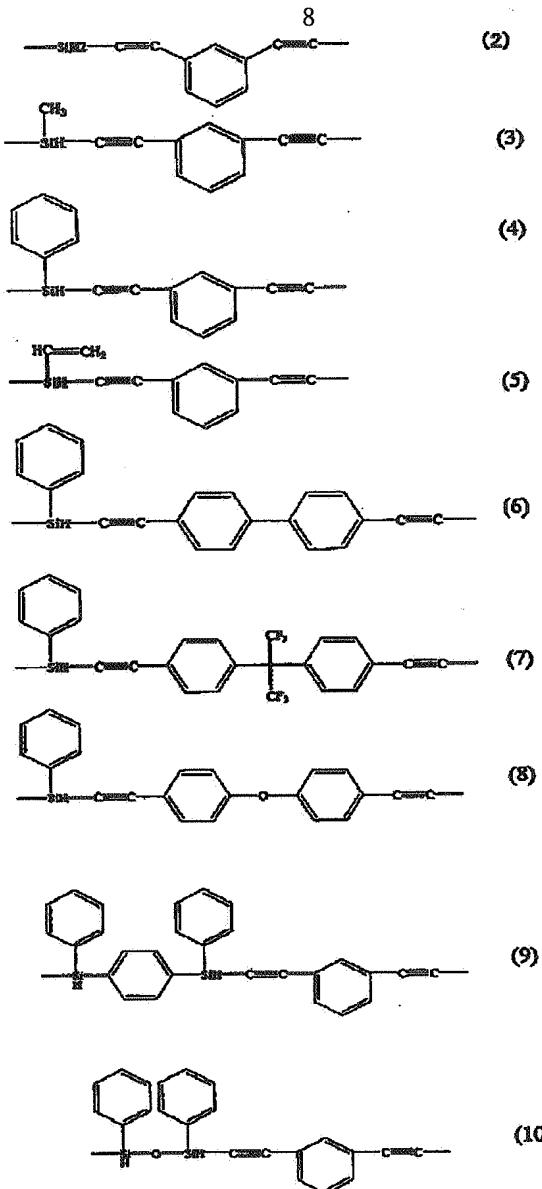
ルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(一般式(2))、シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(一般式(3))、メチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジエチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(一般式(4))、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ヘキシルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ビニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(一般式(5))、エチニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロペニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロピニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、トリフルオメチルロシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、3,3,3-トリフルオロプロピルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-メチルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-ビニルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-エチニルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルエチニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン(5-メチル-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン(5-メチル-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン(5-シリル-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン(5-ヒドロキシ-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,7-ナフチレンエチニレン、シリレンエチニレン-5,1-アントラセネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-4,4'-ビフェニレンエチニレン(一般式(6))、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンメチレン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-プロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン(一般式(7))、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンオキシ-1',4'-フェニレンエチニレン(一般

7

式(8)）、フェニルシリレンエチニレン-2,5-ピリジネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,5-チオフェネディリルエチニレン、メチルシリレンエチニレンメチレンエチニレン、フェニルシリレン-1,4-フェニレン(フェニルシリレン)エチニレン-1',3'-フェニレンエチニレン(一般式(9))、フェニルシリレンオキシ(フェニルシリレン)エチニレン-1',3'-フェニレンエチニレン(一般式(10))、フェニルシリレンオキシ(フェニルシリレン)エチニレン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンイミノ(フェニルシリレン)エチニレン-1',3'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンイミノ(フェニルシリレン)エチニレン-1',4'-フェニレンエチニレン、シリレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレン-1,4-フェニレンエチニレン、シリレン-1,2-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、ジエチルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,3-ブタジイニレン、ジフェニルシリレン-1,3-ブタジイニレン、フェニルシリレンメチレンエチニレン、ジフェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン、フェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン、シリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン、メチルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン、ジメチルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン、フェニルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン等から選ばれる単位が挙げられる。このうち、一般式(2)で表されるフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン単位を含む含ケイ素樹脂は耐熱性に優れないので好ましい。

【0020】

【化6】



【0021】本発明で使用される含ケイ素樹脂は、上記した構成単位を1種以上含んでいればよく、上記構成単位を2種以上含んでいてもよい。また、含ケイ素樹脂は、上記構成単位の二量体程度のオリゴマーであってもよい。さらに、含ケイ素樹脂は上記した構成単位を含んでいれば、上記以外の構成単位を含んでいてもよい。上記以外の構成単位としては、本発明の目的を損なわない限り特に制限されない。

【0022】含ケイ素樹脂の重量平均分子量としては特に制限はないが、好ましくは500～50000である。これらの含ケイ素樹脂の形態は常温で固体もしくは液状である。以上のような本発明で使用される含ケイ素樹脂の製造方法としては、塩基性酸化物、金属水素化物、金属化合物類物を触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(特開平7-900

85号公報、特開平10-120689号公報、特開平11-158187号公報)や、塩基性酸化物を触媒としてエチニルシラン化合物の脱水素重合を行う方法(特開平9-143271号公報)、有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類を反応させる方法(特開平7-102069号公報、特開平11-029579号公報)、塩化第一銅と三級アミンを触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(Hua Qin Liu and John F. Harrod, The Canadian Journal of Chemistry, Vol. 68, 1100-1105(1990))等が使用できるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。本発明の金属拡散バリア膜は、上記した含ケイ素樹脂を含有する液状組成物を基板に塗布し、熱処理することにより製造される。なお、含ケイ素樹脂が液状の場合は、そのまま塗布することも可能であるが、好適には、溶媒に溶解して液状組成物にして塗布することが望ましい。

【0023】液状組成物を調製する際に、好適には上記含ケイ素樹脂を溶解する溶媒が使用される。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、アニソールなどのエーテル系溶媒、アセトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、フルフリルアルコールなどの脂肪族アルコール溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、フロンなどの含ハロゲン溶媒、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの有機極性溶媒などが挙げられる。また、本発明の範疇を逸脱しない範囲において、分散剤や溶剤、着色剤、無機充填材等の各種添加剤が含有されていてもよい。液状組成物中の含ケイ素樹脂含有量は、形成する膜の膜厚や組成等に応じて適宜選択されるが、通常、0.1重量%以上50重量%以下、好適には1~30重量%の範囲にあることが望ましい。前記範囲内にあれば、濃度が薄すぎて膜に欠陥が生じたりすることがなく、また濃度が濃すぎるため液状物の粘度が高すぎることもなく、平坦な膜を容易に形成できる。

【0024】液状組成物を塗布する方法としては、例えばスピニコート法、ディップコート法などの公知の方法を取ることができるが、これらに限定されるものではない。膜を平滑かつ短時間で形成するためにスピニコート法で成膜するのが好ましい。スピニコート法で膜形成を行う場合、回転数、回転時間、回転時の雰囲気等は、液状組成物の粘度、目標とする膜厚等により適宜選択される。熱処理の温度や時間は、配線に用いられる金属の種類や形成する膜の厚さ、膜種、含有成分等に応じて選択すれば良いが、温度は20°C以上600°C以下であることが好ましく、時間は1秒~10時間であることが好ましい。20°C以下の場合、膜の形成に長時間を要する場合がある。また、600°C以上の場合、膜が一部分解して水な

どを吸着しやすくなり、取り扱いが煩雑になる。熱処理は組成等に応じて一定温度での熱処理のみならず、複数温度での多段熱処理で行うこともできる。熱処理の雰囲気は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気や減圧下が好ましい。熱処理の方法は、ホットプレート、赤外炉、電気炉等の各種熱処理方法が使用できる。また、複数の熱処理方法を併用することもできる。

【0025】本発明では、上記熱処理によって(特に処理温度が高く時間が長くなると)、含ケイ素樹脂は硬化することもある。硬化は、Si-HとC≡Cとのヒドロシリル化反応、C≡CのDiels-Alder反応によって、架橋構造を形成するためと思料される。また、含ケイ素樹脂を含む液状組成物には、硬化触媒が含まれていてもよい。硬化触媒としては、硬化を促進するものであれば特に制限されない。

【0026】触媒としては、周期律表の第8族、第9族又は第10族の遷移金属、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等が挙げられる。また、遷移金属

20 錯体としては、周期律表の第8族、第9族又は第10族の遷移金属の錯体、例えば、RhXL<sub>3</sub> (式中、Xはハロゲン原子を、Lはホスフィン、ホスフィナイト、ホスフォナイト、またはホスフアイトを示す。以下同様)、Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>、[RhX(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、RhX(CO)L<sub>2</sub>、RhH(CO)L<sub>3</sub>、[RhX(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、[RhX(COD)]<sub>2</sub> (式中、CODはシクロオクタジエンを示す。以下同様)、[CpRhX<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (式中、Cpはシクロペンタジエニル基またはペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。以下同様)、CpRh(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、RuX<sub>2</sub>L<sub>3</sub>、Ru(CO)<sub>5</sub>、Ru(CO)<sub>2</sub>L<sub>3</sub>、Ru(CO)<sub>4</sub>L、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、RuL<sub>5</sub>、[RuX<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>、RuXH(CO)L<sub>3</sub>、RuH<sub>2</sub>L<sub>4</sub>、RuH<sub>4</sub>L<sub>3</sub>、RuX<sub>2</sub>(RCN)L<sub>2</sub> (式中、Rはアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。以下同様)、[CpRuX<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、Ru(COD)(COT) (式中、COTはシクロオクタテトラエンを示す。以下同様)、Fe(CO)<sub>5</sub>、Fe(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>、Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>、OsH<sub>2</sub>(CO)L<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>L<sub>2</sub>、Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、HCo(CO)<sub>4</sub>、CoXL<sub>3</sub>、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、IrX(CO)L<sub>2</sub>、[IrX(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、IrX(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>、[IrX(COD)]<sub>2</sub>、IrXL<sub>3</sub>、IrH<sub>5</sub>L<sub>2</sub>、Ni(CO)<sub>4</sub>、Ni(COD)<sub>2</sub>、Ni(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>、NiL<sub>4</sub>、NiX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>、PdX<sub>2</sub>(RCN)<sub>2</sub>、PdX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>、PdX<sub>2</sub>(RNC)<sub>2</sub>、Pd(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pd<sub>4</sub>L<sub>4</sub>、Pd(CO)L<sub>3</sub>、Pd(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>、Pd(COD)<sub>2</sub>、Pd(dba)<sub>2</sub> (式中、dbaはジベンジリデンアセトンを示す。以下同様)、PtX<sub>2</sub>(RCN)<sub>2</sub>、PtX<sub>2</sub>(COD)、PtX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>、[PtX<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]、Pt(COD)<sub>2</sub>、PtL<sub>4</sub>、PtL<sub>3</sub>、Pt(CO)L<sub>3</sub>、PtHXL<sub>2</sub>、Pt(dba)<sub>2</sub>なども触媒として使用することができる。これらの触媒は助触媒として触媒の1~10等量のNEt<sub>3</sub>、PPh<sub>3</sub>等の配位子を加えて用いてよい。例を挙げれば、PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>にNEt<sub>3</sub>を2等量加えて用いる、Pd(dba)<sub>2</sub>にPPh<sub>3</sub>を2等量加えて用いる等である。また、これらの錯体は単独で、もしくは二種以上の混合物として用いることも

30 できる。遷移金属または遷移金属錯体の使用量は一般式

40

50

(1) で表される繰り返し単位1モルに対して0.0001~0.5モル、好ましくは0.001~0.1モルである。

【0027】本発明に係る金属拡散バリア膜には、本発明の目的を損なわない範囲内で、補強剤、充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、難燃助剤、耐電防止剤、潤滑剤、着色剤を含んでいてもよい。本発明に係る金属拡散バリア膜は、各種金属の拡散防止の効果があるが、とくに熱負荷で拡散を起こしやすい銅の熱負荷時のバリア性に優れるという特性を有している。

【0028】【半導体装置】本発明に係る半導体装置は基板上に前記記載の金属拡散バリア膜が形成されてなることを特徴とする。基板としては、その目的に応じて、ホウ素、リン等がドーピングされているp型、n型等のシリコン基板、石英基板等や、それらの基板上に半導体装置を形成するため各種絶縁膜、金属配線等がパターニングされ、あるいは積層された基板などが用いられる。半導体装置としては、例えば、SRAM、DRAM等のメモリなどがある。

【0029】金属拡散バリア膜は、例えばデュアルダマシン法などにより、金属配線を形成する際に、配線埋め込み部分の側面や底面に配線金属が基板側に拡散するのを抑制するため、設けられることが望ましい。金属拡散バリア膜の形成方法としては特に制限されるものではなく、前記した方法が好適に採用される。本発明では、前記金属拡散バリア膜は、層間絶縁膜、配線間絶縁膜として、用いることも可能である。

【0030】さらに、本発明では、金属拡散バリア膜を二層以上積層して形成してもよく、さらに、本発明に係る金属拡散バリア膜と従来の絶縁膜あるいは導電性の金属バリア膜と積層してもよい。このようにすると、さらに金属拡散バリア性能を高めることが可能となる。

### 【0031】

【発明の効果】本発明の金属拡散バリア膜は、優れた金属拡散バリア性、特に銅拡散バリア性を有するため、銅配線等の金属拡散バリア膜として使用できる。また、半導体装置の配線形成を例えばデュアルダマシン法で行う場合、層間絶縁膜に本発明の膜を用いることによって、金属配線の側面や底面に導電性の金属拡散バリア膜を用いる必要が無くなるため、配線抵抗の増加を抑制し半導体装置の高速化を図ることができる。さらに、本発明の膜は、プラズマ重合装置のような高額の装置ではなく、スピニコーターのような安価な装置で膜を形成することができるため、低成本で配線形成が可能である。

### 【0032】

【実施例】以下、本発明を、実施例及び比較例によって説明するが、本発明はこれらの実施例および比較例に限らず限定されるものではない。

### 【0033】

【合成例1】特開平7-90085号公報および特開平

10-204181号公報に記載されている方法に基づき、ポリ(フェニルシリレンエチレン-1,3-フェニレンエチレン)を合成した。50リットルのステンレス製反応容器に、Mg(OH)<sub>2</sub>を400℃にて7時間窒素気流下で焼成したMgOを3.39kg、フェニルシランを2.16kg、m-ジエチルベンゼンを2.82kg、および溶媒としてトルエン27.4リットルを仕込んだ。次に窒素雰囲気中にて30℃で1時間、40℃で1時間、50℃で1時間、60℃で1時間、さらに80℃で2時間、合計6時間反応させた。反応液を濾過しMgOを分離除去した。濾過した反応液を減圧濃縮し9.44kgにした(ポリマー濃度43重量%)。濃縮液の重量平均分子量は3400、数平均分子量は1500であった。この濃縮液に9.45kgのn-ヘプタンを加え、室温で30分攪拌し2時間静置した。白濁した低分子量成分を含む上相と、褐色で高分子量成分を含む下相に分離した。下から下相3.91kgを取り出し、次いで上相4.42kgを取り出した。上相の溶剤を減圧留去して重量平均分子量1460、数平均分子量850の橙色で粘性のある液体1.32kgを得た(収率27%)。また下相を減圧濃縮後60℃にて23時間減圧乾燥して重量平均分子量4890、数平均分子量2130の淡黄色の粉末2.74kgを得た(収率56%)。液体状および粉末状のポリ(フェニルシリレンエチレン-1,3-フェニレンエチレン)の構造はIR、NMRスペクトルにより確認した。

### 【0034】

#### 【実施例1】「銅拡散バリア性能の測定」

(液状組成物の調製)合成例1で得られた粉末状のポリ(フェニルシリレンエチレン-1,3-フェニレンエチレン)1.4gをN-メチルピロリドン(以下、NMPと略す)に溶解して全量10gとし、14重量%NMP溶液を調製した。

(塗布膜の調製)50mm角に切断した熱酸化膜付n型シリコン基板(片面鏡面、熱酸化膜厚500Å)を、裏面の酸化膜を研磨したのち、超純水でリノスし、スピニ乾燥した。このシリコン基板の鏡面上に、前記液状組成物をフィードし、膜厚300nmとなるようにスピニコートした。膜形成条件は、窒素雰囲気、回転数2000rpm、回転立ち上げ時間30秒、回転保持時間360秒、回転停止時間10秒である。成膜した基板を石英管式の赤外式イメージ炉に入れ、アルゴン置換した後、アルゴンガス流通下にて熱処理し、膜硬化を行った。熱処理条件は、アルゴンガス流量5cc/min、熱処理温度420℃、昇温立ち上げ時間60分、熱処理温度保持時間30分、熱処理後室温まで放冷である。

(酸化膜の形成)前記基板上に、スパッタによってSiO<sub>2</sub>膜を形成した。成膜にはアルバック社製スパッタ装置SBH2306RDEを用いた。RF電源、シリコンターゲットを用い、アルゴンと酸素をチャンバーに導入しな

がら反応性スパッタを行い、ウエーハ上に酸化ケイ素を膜厚50nmとなるように成膜した。成膜条件は、到達真空度 $2 \times 10^{-7}$  Torr、アルゴンガス流量4SCCM、酸素ガス流量12SCCM、スパッタ真空度4mmTorr、ターゲット出力0.6kW、サンプルホルダー（自公転）の公転回転数20rpm、スパッタ時間26.5分である。成膜後、基板を石英管式の赤外式イメージ炉に導入し、炉内を窒素置換した後、窒素流通下にて加熱処理（アニール）した。熱処理条件は、窒素ガス流量5cc/min、熱処理温度400°C、昇温立ち上げ時間60分、熱処理温度保持時間2時間、熱処理後室温まで放冷、昇温立ち上げ時間60分である。

（基板裏面へのアルミニウムの成膜）前記基板の裏面には、オーム性接触を形成するため、スパッタによってアルミニウム膜を形成した。成膜にはアルバック社製スパッタ装置SH450を用いた。DC電源、銅ターゲットを用い、アルゴンガスをチャンバーに導入しながらスパッタを行い、基板裏面上にアルミニウムを膜厚1μmとなるように成膜した。成膜条件は、到達真空度 $3 \times 10^{-7}$  Torr、アルゴンガス流量10SCCM、スパッタ真空度3mmTorr、DC電源出力438W、サンプルホルダー（自公転）の公転回転数20rpm、スパッタ時間25分である。

（塗布膜上への銅電極の成膜）前記基板のSiO<sub>2</sub>膜上に、スパッタによってCu電極を形成した。成膜には、アルバック社製スパッタ装置SBH2306RDEを用いた。DC電源、銅ターゲットを用い、アルゴンガスをチャンバーに導入しながらスパッタを行い、SiO<sub>2</sub>膜上に銅を膜厚1μm、直徑1ミリφとなるように成膜した。成膜条件は、到達真空度 $2 \times 10^{-7}$  Torr、アルゴンガス流量5.2SCCM、スパッタ真空度3mmTorr、DC電源出力483W、サンプルホルダー（自公転）の公転回転数20rpm、スパッタ時間17.5分である。このような「金属-絶縁膜-半導体」から成る構造はMIS構造と呼ばれている。

（銅拡散バリア性の評価方法）絶縁膜中への金属イオン拡散は、一般に、100~300°C程度の加熱下、電圧を印加すること（Biased Temperature Stress、以下BTS処理と略す）で加速される。MIS構造の不純物半導体基板をBTS処理した場合、電極を構成する金属イオンや絶縁膜中の不純物金属イオンが拡散するため、バイアス電圧に対する電気容量変化を測定（C-V測定）すると、BTS処理前後でフラットバンド電圧V<sub>FB</sub>の位置がシフトする。絶縁膜中あるいは界面に不純物イオンが含まれない場合、BTS処理によるフラットバンド電圧の変化量（以下△V<sub>FB</sub>と略す）から、絶縁膜中のCuイオンの拡散しやすさを見積もることができる。この方法を用い、幾つかの低誘電率絶縁膜材料のCuバリア性が評価されている（A. L. S. Loke, et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 565, 173-187(1999)）。この方法によって、本発明の絶縁

膜のCuバリア性を評価した。

（銅拡散バリア性の測定）上記基板を、電気測定用加熱ステージにマウントし、窒素流通下にて200°Cで12時間加熱して吸着水を十分に除去した。室温まで放冷したのち、窒素雰囲気でC-V測定を行い、再び200°Cまで昇温し（昇温速度7°C/min）、BTS処理した。C-V測定条件は、測定間隔1V、測定時間1秒、周波数1MHz、測定範囲-40V~+40Vである。BTS処理条件は、加熱温度200°C、バイアス電圧+20V、1時間保持である。室温まで放冷（降温速度7°C/min）したのち再びC-V測定を行い、△V<sub>FB</sub>を算出した。

【0035】図1はBTS処理前後のC-V曲線である。

【0036】

【実施例2】実施例1と同様の方法で塗布液を成膜し、アルゴンガス流量1L/min、熱処理温度420°C、昇温立ち上げ時間60分、熱処理温度保持時間180分で熱硬化させた。実施例1と同じ条件でMIS構造のサンプルを形成し、電気測定を行った。結果を表1に示す。

【0037】

【比較例1~3】比較例として、上記塗布膜の代わりに、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜を用いてBTS試験を行なった。酸化ケイ素膜は、膜厚350nmとなるようにスパッタによって形成した。窒化ケイ素膜は、低温プラズマCVD法によって膜厚300nmとなるように形成したのち、さらにスパッタによって、酸化ケイ素膜を膜厚50nmとなるように成膜した。Cu電極とアルミニウム膜はスパッタによって形成した。BTS条件は、実施例1および2と同様である。

【0038】結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

（表1）BTS処理前後のフラットバンド電位のシフト量

	金属拡散バリア膜	成膜条件	△V <sub>FB</sub> (V)
実施例1	含ケイ素樹脂	塗布 420°C、30分間	-14
実施例2	含ケイ素樹脂	塗布 420°C、180分間	-6
比較例1	ポリアリレンエーテル	塗布 425°C	-30以上
比較例2	窒化ケイ素	PE-CVD	-2
比較例3	酸化ケイ素	スパッタ 400°C、2時間	-5

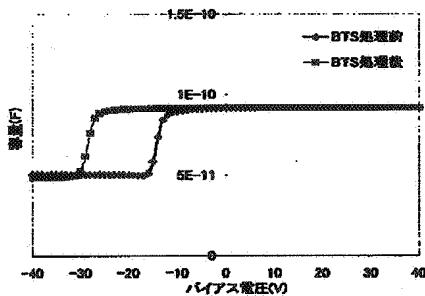
【0040】表1は、本発明の塗布膜および比較として、ポリアリレンエーテル、窒化ケイ素膜、酸化ケイ素膜のBTS処理前後の△V<sub>FB</sub>を示す。本発明の塗布膜は、酸化ケイ素に比べて優れた絶縁性バリア膜であるとともに、現在デュアルダマシン構造の絶縁性バリア膜として使用されている窒化ケイ素と遜色のない銅バリア性を有することが判明した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2試料のBTS処理前後のC-V曲線（25°C）を示す。

【図1】

BTS処理前のC-V曲線(25°C)。



フロントページの続き

(72)発明者 進藤清孝  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
 式会社内

(72)発明者 和知浩子  
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株  
 式会社内

Fターム(参考) 4J035 JA00 JA04 LA00 LB20  
 5F033 HH08 HH11 MM02 MM30 PP15  
 QQ74 RR04 RR06 RR23 RR25  
 SS08 SS15 SS22 VV10 XX24  
 XX28  
 5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH02